

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 30 47 798 A 1

⑯ Int. Cl. 3:
C 01 B 33/20
B 01 J 20/10
B 01 J 29/04

DE 30 47 798 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 30 47 798.6-41
⑯ Anmeldetag: 18. 12. 80
⑯ Offenlegungstag: 22. 10. 81

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
21.12.79 IT 28323A-79

⑯ Anmelder:
Snamprogetti S.p.A., Milano, IT

⑯ Vertreter:
Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr.von Pechmann, E., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz, R., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Erfinder:
Taramasso, Marco, San Donato Milanese, Milano, IT;
Perego, Giovanni, Milano, IT; Notari, Bruno, San Donato
Milanese, Milano, IT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Titanmodifizierte kristalline poröse Kieselsäure, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

DE 30 47 798 A 1

PATENTANWALTE
WUESTHOFF - v. PECHMANN - BEHRENS - COETZ

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE
MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

DR.-ING. FRANZ WUESTHOFF
DP. PHIL. FREDA WUESTHOFF (1927-1956)
DIPLO-ING. GERHARD PUIS (1952-1971)
DIPLO-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHM
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPLO-ING.; DIPLO-WIRTSCH.-ING. RUPERT

1A-54 267

Anm.: Snamprogetti S.p.A.

D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON: (089) 66 20 51
TELEGRAMM: PROTECTPATENT
TELEXX: 524 070

Patentansprüche

1. Poröse kristalline Titan-modifizierte Kiesel-säure mit Silicalithgefüge, in dem das Titan Gitterplätze des Siliciums einnimmt, der allgemeinen Formel

$$x \text{ TiO}_2 \cdot (1-x) \text{ SiO}_2$$

worin x 0,0005 bis 0,04, vorzugsweise 0,01 bis 0,025, beträgt.

2. Verfahren zur Herstellung der modifizierten Kiesel-säure nach Anspruch 1, dadurch ge kennzeichnet, daß man ein Reaktionsgemisch aus einer Siliciumoxid- und Titanoxid-liefernden Verbindung und gegebenenfalls einem Alkalioxid, einer Stickstoff-haltigen organischen Base und Wasser in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 130 bis 200°C unter Eigendruck 6 bis 30 Tage hydrothermal behandelt, wobei in der Reaktionsmasse das Molverhältnis

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 5 bis 200, vorzugsweise 35 bis 65,
 OH^-/SiO_2 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,03 bis 06,
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 20 bis 200, vorzugsweise 60 bis 100,
 Me/SiO_2 0 bis 0,5, vorzugsweise 0 und,
 RN^+/SiO_2 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,4 bis 1, beträgt und

130043/0604

/2

ORIGINAL INSPECTED

worin Me in Alkalion, vorzugsweise Natrium oder Kalium, und RN^+ das Kation einer Stickstoff-haltigen organischen Base ist, man die nach der hydrothermalen Behandlung erhaltenen Kristalle von der Mutterlauge trennt, mit Wasser wäscht und trocknet und schließlich an der Luft 1 bis 72 h bei 550°C hält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Silicium-oxid-liefernde Substanz Tetraalkylorthosilicat, kolloidale Kieselsäure oder ein Alkalisilicat, vorzugsweise ein Natrium- oder Kaliumsilicat, verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Titan-oxid-liefernde Verbindung eine hydrolysierbare Titanverbindung verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrolysierbare Titanverbindung Titanetrachlorid, Titanoxychlorid oder Tetraalkoxytitan, vorzugsweise Tetraäthoxytitan, verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stickstoff-haltige Base Tetraalkylammoniumhydroxid, vorzugsweise Tetrapropylammoniumhydroxid, verwendet.

7. Verwendung der Titan-modifizierten Kieselsäure nach Anspruch 1 als Katalysator und/oder Adsorbens.

8146

150043/0604

- 3 -

1A-54 267

Anm.: Snamprogetti S.p.A.

B e s c h r e i b u n g

Titanmodifizierte kristalline poröse Kieselsäure,
Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Aus der US-PS 3 329 481 sind Zeolithe bekannt, die Titan enthalten und hergestellt werden aus einem Kieselsäure-haltigen Material und anorganischen Titanverbindungen in Abwesenheit einer organischen Base. "Silicalithe" sind Zeolithe aus reinem kristallinen SiO_2 und sind unter anderem aus Nature 271,512 (1978) bekannt.

Die ältere DE-OS 29 24 915 betrifft modifizierte kristalline Kieselsäuren, wobei die Modifizierung dadurch erfolgt, daß chemische Elemente in das Kristallgitter der Kieselsäure eintreten und darin Siliciumatome ersetzen bzw. mit Salzen von Di- oder Polykieselsäuren modifiziert sind. Die modifizierenden

130043/0604

/2

Elemente sind amphotere Metalle wie Chrom, Beryllium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Zink, Zirkonium, Ruthenium, Silber, Zinn

Blei und auch Bor. Nach dem dortigen Beispiel 6 enthält die poröse kristalline Kieselsäure 29,5 Mol.-% Titan, bezogen auf Kieselsäure. Nach dieser älteren Anmeldung sollen auf 1 Mol SiO_2 0,0001 bis 1 Mol modifizierende(s) Oxid(e) kommen.

Ausgewählt aus diesem riesigen Bereich der Titan-Modifikation der Kieselsäuren wurden nun Titan-silicalithe mit überraschenden katalytischen Wirk-samkeiten für bestimmte Reaktionen gefunden. Die er-findungsgemäßen Titansilicalithe entsprechen folgender Zusammensetzung (molar):

| | | bevorzugt |
|-----------------------------------|--------|-----------|
| $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ | 5-200 | 35-65 |
| OH^-/SiO_2 | 0,1-1 | 0,3-0,6 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | 20-200 | 60-100 |
| Me/SiO_2 | 0-0,5 | 0 |
| RN^+/SiO_2 | 0,1-2 | 0,4-1 |

RN^+ bezeichnet ein Stickstoff-haltiges organisches Kation, welches von der organischen Base stammt, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Titansilicalith diente. Me ist ein Alkalion, vorzugs-weise Natrium oder Kalium.

Der erfindungsgemäße Titansilicalith bzw. die mit Titan modifizierte Kieselsäure entspricht der allgemeinen Formel $x \text{ TiO}_2 \cdot (1-x) \text{ SiO}_2$, worin x 0,0001 bis 0,04, vorzugsweise 0,01 bis 0,025, ist. Bei diesem erfindungsgemäßen Titansilicalith sitzen die Titanatome auf Silicium-Gitterplätzen. Daher hat

das erfindungsgemäße Material ein ganz spezifisch s
Röntgen- und IR-Diagramm.

Das Röntgen-Diagramm wird nach der Pulvermethode unter Verwendung eines elektronisch gepulsten Auszählsystems und der CuK_α -Strahlung bestimmt. In Fig. 1b ist das Röntgen-Diagramm der erfindungsgemäßen Produkte wiedergegeben. Dieses Spektrum ist im Großen und Ganzen ähnlich einem typischen Silicalith-Spektrum, wie es in der Fig. 1a gezeigt ist, jedoch zeigt es einige "Einzel"-Reflexionen, während in dem Spektrum des reinen Silicaliths an diesen Stellen Doppelreflexionen (Banden) vorhanden sind. Da die Unterschiede in den Spektren der erfindungsgemäßen Titansilicalithe und der Silicalithe als solche relativ gering sind, muß die Spektralanalyse besonders sorgfältig durchgeführt werden. Dazu werden die Proben in dem gleichen Spektrometer unter Verwendung von G -Tonerde als Standard geprüft.

Tabelle 1 gibt die wichtigsten Banden für eine erfindungsgemäß Titan-modifizierte Kieselsäure, in der $x = 0,017$ ist, sowie die von reinem Silicalith wieder.

Die Elementarzelle der Kristalle wurde nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate ermittelt, und zwar auf der Basis des Abstandes zwischen den Ebenen für 7 bis 8 einfache Reflexionen oder Banden innerhalb des Winkelbereichs 10 bis 40° für 2 \ominus .

3047798

1A-54 267

- A -
- 6 -

T a b e l l 1

| $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ | | | | Silicalith | |
|---|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| $2\oplus$ (CaK_d) | Abstand $d(\text{\AA})$ | relative Intensität* | $2\oplus$ CuK_d | Abstand $d(\text{\AA})$ | relative Intensität* |
| 7,94 | 11,14 | s.st | 7,94 | 11,14 | s.st |
| 8,85 | 9,99 | s.st. | 8,85 | 9,99 | s st. |
| 9,08 | 9,74 | m | 9,08 | 9,74 | m |
| 13,21 | 6,702 | schw. | 13,24 | 6,687 | schw. |
| 13,92 | 6,362 | m.schw. | 13,95 | 6,348 | m.schw. |
| 14,78 | 5,993 | m.schw. | 14,78 | 5,993 | m.schw. |
| 15,55 | 5,698 | schw. | 15,55 | 5,698 | schw.** |
| 15,90 | 5,574 | schw. | 15,90 | 5,574 | schw. |
| 17,65 | 5,025 | schw. | 17,65 | 5,025 | schw. |
| 17,81 | 4,980 | schw. | 17,83 | 4,975 | schw. |
| 20,37 | 4,360 | schw. | 20,39 | 4,355 | schw. |
| 20,85 | 4,260 | m.schw. | 20,87 | 4,256 | m.schw. |
| 23,07 | 3,855 | s st. | 23,08 | 3,853 | s st. |
| | | | 23,28 | 3,821 | m.schw. |
| 23,29 | 3,819 | s.st. | 23,37 | 3,806 | m.schw. |
| | | | 23,71 | 3,753 | m.schw. |
| 23,72 | 3,751 | s.st. | 23,80 | 3,739 | m.schw. |
| 23,92 | 3,720 | s.st. | 23,94 | 3,717 | s st. |
| | | | 24,35 | 3,655 | m.schw. |
| 24,41 | 3,646 | m | 24,60 | 3,619 | m.schw. |
| | | | 25,84 | 3,448 | schw. |
| 25,87 | 3,444 | schw. | 25,97 | 3,431 | schw. |
| 26,87 | 3,318 | schw.** | 26,95 | 3,308 | schw.** |
| | | | 29,23 | 3,055 | schw. |

/5

130043/0604

- 5 -

- 7 -

Tabell 1 (Fortsitzung)

| | | | | | |
|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
| 29,27 | 3,051 | m.schw. | 29,45 | 3,033 | schw. |
| 29,90 | 2,988 | m.schw. | 29,90 | 2,988 | m.schw. |
| 30,34 | 2,946 | schw. | 30,25 | 2,954 | schw. |
| 45,00 | 2,014 | m.schw.** | 45,05 | 2,012 | m.schw.** |
| 45,49 | 1,994 | m.schw.** | 45,60 | 1,989 | m.schw.** |

Fußnote * s: sehr, m: mittel, st: stark, schw.: schwach

Der Silicalith wurde nach US-PS 4 061 724 hergestellt und bei 550°C gebrannt. Die mit ** bezeichneten Banden waren ein Multiplett.

Ein großer Anteil der Gitterabstände der erfindungsgemäßen Produkte war - wenn auch gering - so doch tendenziös größer als die entsprechenden Abständen beim reinen Silicalith aufgrund der höheren Werte für den Abstand der Bindung Ti-O gegenüber Si-O.

Der Übergang von einem Doublett (doppelte Reflexion) zu einem Singulett (Einzelreflexion) lässt sich erklären durch den Übergang von der monoklinen Symmetrie (pseudoorthorhombisch) des Silicaliths in das tatsächlich orthorhombische System des Titan-modifizierten Silicaliths. Die Pfeile in den Spektren der Fig. 1a und 1b weisen auf die deutlichen Unterschiede in den Spektren hin.

Der Übergang aus der monoklinen Struktur des Silicaliths in die orthorhombische Struktur des Titan-modifizierten Silicaliths findet bei einer Titan-Konzentration in der Größenordnung von 1 % statt.

Sowohl das Volumen der Elementarzelle als auch die Intensität der IR-Banden zeigen deutlich die Kontinuität der Substitution (von Ti an Si-Gitterplätze); siehe hierzu Fig. 3a und 3b.

Das IR-Spektrum zeigt eine charakteristische Absorptionsbande bei etwa 950 cm^{-1} (Fig. 2, Spektrum B, C und D), die im Spektrum des reinen Silicaliths (A in Fig. 2) nicht vorhanden ist, jedoch in den Spektren von Titandioxiden (Rutil und Anatase) sowie von Alkalititanaten beobachtet werden kann.

Die dem Spektrum B der Fig. 2 zugrundeliegende Probe enthielt 5 Mol-% TiO_2 . Die dem Spektrum C zugrundeliegende Probe enthielt 8 Mol-% TiO_2 und die dem Spektrum D zugrundeliegende Probe enthielt 2,3 Mol.-% TiO_2 .

Aus der Fig. 2 entnimmt man, daß die Bande bei etwa 950 cm^{-1} mit zunehmendem Titangehalt im Silicalithgefüge ansteigt.

Was nun die Morphology der erfundungsgemäßen Titan-modifizierten Kieselsäuren anbelangt, so sind diese Kristalle quaderförmig mit abgerundeten Kanten. Eine Röntgen-Mikrosondenanalyse ergab, daß die Titanverteilung innerhalb des Kristalls absolut gleichmäßig ist, was bestätigt, daß Titan Gitterplätze des Siliciums in dem Silicalithgefüge eingenommen hat und nicht in anderer Form vorliegt.

Die Adsorptions-Isotherme - bestimmt nach BET mit Sauerstoff - zeigt das typische Verhalten eines Molekularsiebs mit einer Sättigungs-Kapazität des Porenvolumens von 0,16 bis 0,18 cm^3/g für die erfundungs-

gemäß n Produkte. Di se Eigenschaft macht si besond rs geeignet als hydrophobes Adsorbens.

Die chemischen und katalytischen Eigenschaften der erfindungsgemäß modifizierten Silicalithe lassen sich durch Einführung anderer substituierender Elemente während der Herstellung, wie Bor, Aluminium, Eisen oder dergleichen, variieren.

Nach der oben erwähnten älteren Anmeldung werden die modifizierten Kieselsäuren, und zwar solche, die mit Titan modifiziert sind, hergestellt unter Verwendung einer 30 %-igen Wasserstoffperoxid-Lösung, um die Titanverbindungen in einem alkalischen Milieu in Lösung zu bringen.

Es wurde festgestellt, daß die Zugabe von Wasserstoffperoxid unter gewissen Bedingungen nicht notwendig ist, und damit nach der Erfindung die Herstellung der neuen modifizierten Kieselsäuren wesentlich vereinfacht ist.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Reaktionsgemisch aus SiO_2 - und TiO_2 -liefernden Substanzen und gegebenenfalls einem Alkalioxid, einer Stickstoff-haltigen organischen Base und Wasser hergestellt, in der das Molverhältnis obigen Bereichen entspricht.

Als SiO_2 -liefernde Substanz eignet sich beispielsweise Tetraalkylorthosilicat, insbesondere Tetraethylorthosilicat, oder auch kolloidale Kieselsäure und Alkalisilicate, vorzugsweise Natrium oder Kaliumsilicate.

/8

- 10 -

Als TiO_2 -liefernde Verbindung eignet sich eine hydrolysierbare Titanverbindung, vorzugsweise Titan-tetrachlorid oder Titanoxychlorid $TiOCl_2$, aber auch Tetraalkoxytitan, vorzugsweise $Ti(OC_2H_5)_4$.

Als organische Base kann man Tetraalkylammoniumhydroxid, insbesondere Tetrapropylammoniumhydroxid, verwenden.

Das Reaktionsgemisch wird innerhalb eines Autoklaven bei 130 bis 200°C unter autogenem Druck 6 bis 30 Tage hydrothermal behandelt, bis sich die Kristalle der Vorläufer der erfindungsgemäßen Produkte gebildet haben. Diese werden dann von der Mutterlauge abgetrennt und sorgfältig mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das wasserfreie Produkt entspricht folgender Zusammensetzung: $x TiO_2 \cdot (1-x) SiO_2 \cdot \sim 0,04(RN^+)_2O$. Diese Vorläufer-Kristalle werden 1 bis 72 Stunden an der Luft bei etwa 550°C gehalten, um die Stickstoff-haltige Base vollständig auszutreiben. Die so erhaltene erfindungsgemäß modifizierte Kiesel säure entspricht nun der allgemeinen Formel
 $x TiO_2 \cdot (1-x) SiO_2$.

Das so erhaltene Produkt wurde dann chemischen und physikalischen Prüfungen unterzogen.

Das erfindungsgemäße Produkt ist besonders für folgende Reaktionen geeignet:

Alkylierung von Benzol mit Äthylen oder Äthanol bzw.
von Toluol mit Methanol,
Disproportionierung von Toluol zu p-Xylol,
Cracken und Hydrocracken,

/9

Isomerisieren von n-Paraffin n und Naphthenen,
Reformieren,
Isomerisieren von substituierten Polyalkylaromaten,
Disproportionieren von Aromaten,
Umsetzung von Dimethyläther und/oder Methanol oder
anderen niedermolekularen Alkoholen in die ent-
sprechenden Kohlenwasserstoffe,
Polymerisieren von Olefinen und/oder Acetylenen,
Umsetzung von aliphatischen Carbonylverbindungen
in zumindest teilweise aromatische Kohlenwasserstoffe,
Trennung von Äthylbenzol von C₈-Aromaten,
Hydrieren bzw. Abspalten von Wasserstoff aus Koh-
lenwasserstoffen,
Methanisieren,
Oxidieren,
Abspalten von Wasser aus Sauerstoff-haltigen ali-
phatischen Verbindungen,
Umsetzung von Olefinen in Verbindungen mit hoher
Octanzahl.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiel wei-
ter erläutert.

Beispiel 1

Zur Herstellung der Titan-modifizierten Silicalithe
hoher Reinheit wurden 455 g Tetraäthylorthosilicat
in ein Pyrex-Glasgefäß mit Rührer eingebracht und
in Kohlendioxid-freier Atmosphäre 15 g Tetraäthyl-
titannat und anschließend allmählich 800 g einer
25 Gew.-%-igen Lösung von Tetrapropylammoniumhydroxid
(alkalifrei) zugefügt. Die Mischung wurde etwa 1 h
gerührt und dann mit dem Erwärmen begonnen, um die
Hydrolyse und das Abdampfen des Äthanols zu be-
schleunigen.

/10

Nach etwa 5 h bei 80 bis 90°C war der Alkohol vollständig ausgetrieben. Nun wurde mit destilliertem Wasser auf 1,5 l aufgegossen und die opale homogene Lösung in einen Rührautoklaven aus Titan überführt, darin auf 175°C erwärmt und unter autom. Druck 10 Tage gerührt. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt, der Inhalt ausgetragen und die feinen Kristalle gewonnen; diese wurden am Filter mit heißem Wasser mehrere Male sorgfältig gewaschen. Anschließend wurde das Produkt getrocknet und schließlich 6 h bei 550°C gebrannt.

Das Röntgenbeugungs-Spektrum des gebrannten Produktes ist in Fig. 2b gezeigt und die Banden in der Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

In diesem Fall wurde als Titandioxid-liefernde Substanz Tetrapropylammoniumperoxytitanat angewandt.

Bekanntlich sind Pertitanate in stark alkalischen Lösungen stabil.

150 g Tetraäthyltitanat wurden hydrolysiert durch langsames Zutropfen in 2,5 l destilliertes Wasser unter Rühren. Man erhielt eine weiße gelartige Suspension; diese wurde auf 5°C gekühlt, 1,8 l 30 %-iges Wasserstoffperoxid von 5°C zugesetzt und gelegentlich innerhalb von 2 h gerührt, während die Temperatur niedrig gehalten wurde. Man erhielt eine klare orange Lösung. Nun wurden 2,4 l einer auf 5°C vorgekühlten 25 %-igen wässrigen Lösung

/11

von Tetrapropylammoniumhydroxid zugesetzt und nach 1 h 500 g kolloidale Kieselsäure, enthaltend 40 % SiO_2 ("Ludox"), sorgfältig eingemischt und das Ganze bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Schließlich wurde unter Rühren 6 bis 7 h eine Temperatur von 70 bis 80°C eingehalten, dann das Ganze in einen Autoklaven gebracht und wie nach Beispiel 1 weiter verfahren.

Man erhielt gut kristallisierten reinen Titansilikalith, wie durch Röntgenanalyse bestätigt werden konnte.

Beispiele 3 bis 7

Nach Beispiel 2 wurden fünf Ansätze hergestellt, in denen die Molverhältnisse $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ und die Menge an Tetrapropylammonium - ausgedrückt als RN^+/SiO_2 - variiert wurden.

Die Werte der chemischen Analyse, die Änderung des Gittervolumens und die IR-Absorptionsverhältnis der Bände bei 950 cm^{-1} (Ti) und bei 800 cm^{-1} (Si) sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

- 14 -

T a b e l l e 2

| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Beispiel | | | | | |
| SiO ₂ /TiO ₂ | 133 | 66 | 53 | 5 | 5 |
| RN ⁺ /SiO ₂ | 0,21 | 0,21 | 0,22 | 0,89 | 2 |
| x (aus chemischer Analyse) | 0,005 | 0,008 | 0,012 | 0,017 | 0,023 |
| Int. (950 cm ⁻¹)/ | | | | | |
| Int. (800 cm ⁻¹) | 0,15 | 0,21 | 0,35 | 0,61 | 0,80 |
| Elementarzelle a, nm | 2,0102(3) | 2,0121(4) | 2,0126(3) | 2,0126(6) | 2,0133(5) |
| b, nm | 1,9896(12) | 1,9900(4) | 1,9902(3) | 1,9923(4) | 1,9933(3) |
| c, nm | 1,3373(3) | 1,3373(3) | 1,3393(3) | 1,3410(3) | 1,3416(3) |
| d | 90,46(1) | 90,58(1) | | | |
| Volumen V, nm ³ | 5,3485 | 5,3543 | 5,3647 | 5,3767 | 5,3840 |

130043 / 0604

Die Standard-Abweichung der letzten Ziffer ist in () angegeben. Beispiele 5 bis 7
orthorhomische Symmetrie

reiner Silicalith:

$$a = 2,0117(5), b = 1,9874(5), c = 1,3371(4) \text{ nm}, \alpha = 90,62(1)^\circ, V = 5,3455 \text{ nm}^3$$

/13

Die Fig. 3a und 3b zeigen die Veränderung des Verhältnisses zwischen den Intensitäten der IR-Absorptionsbanden und den Gittervolumina.

Auf der Abszisse ist der TiO_2 -Gehalt in Mol.-% angegeben. Am Punkte 0 der Abszisse liegt also reiner Silicalith vor. Aus den beiden Figuren entnimmt man eine etwa lineare Änderung sowohl der Mengen, als auch der Titankonzentration.

Beispiel 8

Um zu zeigen, wie die Säureeigenschaften der erfundungsgemäßen Titan-modifizierten Kieselsäuren durch Spuren von Aluminium beeinflußt werden können, wurde das Beispiel 2 nachgearbeitet, jedoch der kolloidalen Kieselsäure vorher 4,27 g $NaAlO_2$ zugesetzt, entsprechend einem Molverhältnis SiO_2/Al_2O_3 von 128. Das erhaltene Produkt zeigte keine bemerkenswerten Unterschiede im Röntgenspektrum gegenüber dem nach Beispiel 2 erhaltenen Produkt, besitzt jedoch in der Wasserstoffform eine beträchtlich höhere Acidität. Ausgehend von $1 \cdot 10^{-3}$ mÄq. H^+ /g kommt man zu 0,5 mÄq. H^+ /g für die mit Aluminium dotierte Probe.

Beispiel 9

Um zu zeigen, wie Bor die Acidität der erfundungsgemäßen Titan-modifizierten Kieselsäure beeinflußt, wurde das Beispiel 2 nachgearbeitet, jedoch der kolloidalen Kieselsäure vorher 40 g Borsäure, gelöst in 35 g KOH (Lösung), zugesetzt.

Die Acidität des erhaltenen Produkts entsprach 0,8 bis 1 mÄq. H^+ /g.

3047798

1A-54 267

- 14 -

- 16 -

In diesem Fall wird die gleichzeitige Substitution von Silicium durch Bor und Titan aus dem IR-Spektrum ersichtlich. Außer der Titanbande bei 950 cm^{-1} weist das Produkt auch das in tetrahedraler Koordination stehende Bor durch eine klar sichtbare Bande bei 920 cm^{-1} auf.

Beispiel 10

5,8 g Allylalkohol wurden einer Lösung von tert.-Butylalkohol (80 cm^3), enthaltend 64 g einer 6,3 %-igen Wasserstoffperoxid-Lösung in wasserfreiem tert.-Butylalkohol, zugefügt. 2 g erfindungsgemäßes Produkt mit 2 Mol.-% TiO_2 wurden in dieses Gemisch eingebracht und das Ganze bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 h wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Der gereinigte Rückstand enthielt 8 g Glycerin, entsprechend einer Ausbeute von 86 %.

8146

130043/0604

Nummer: 30 47 798
Int. Cl.³: C 01 B 33/20
Anmeldetag: 18. Dezember 1980
Offenlegungstag: 22. Oktober 1981

1A-54 167

3047798

- 19 -

Fig. 1a

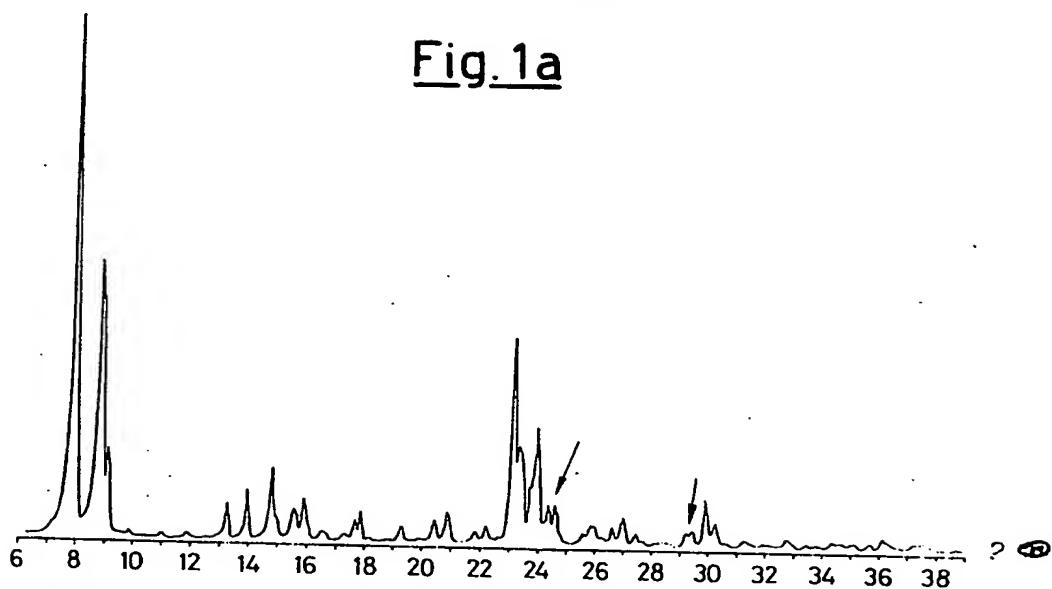
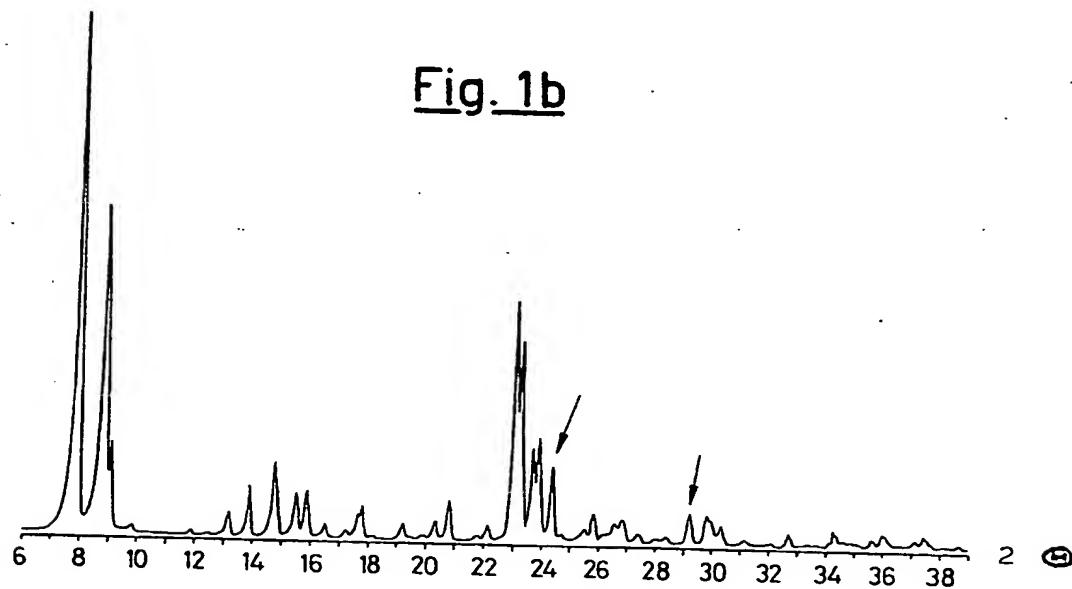


Fig. 1b

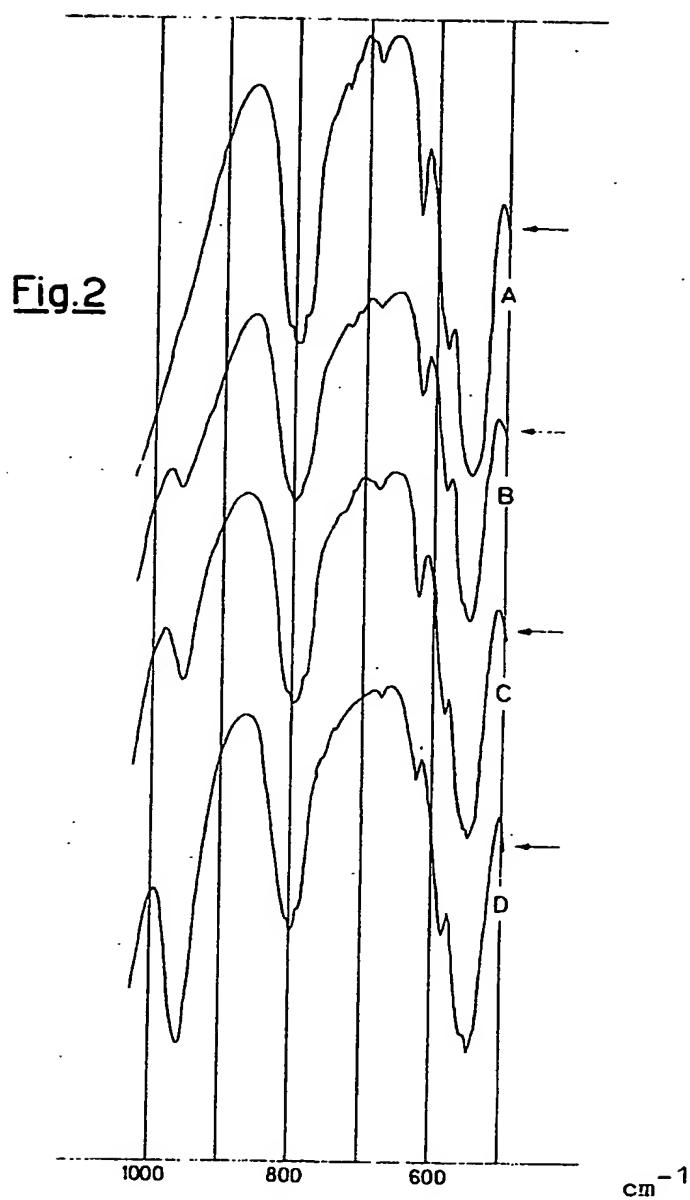


130043/0604

18.10.80

3047798

- 17 -



130043/0604

3047798

Intensitätsverhältnis
 J/J'

Fig. 3a

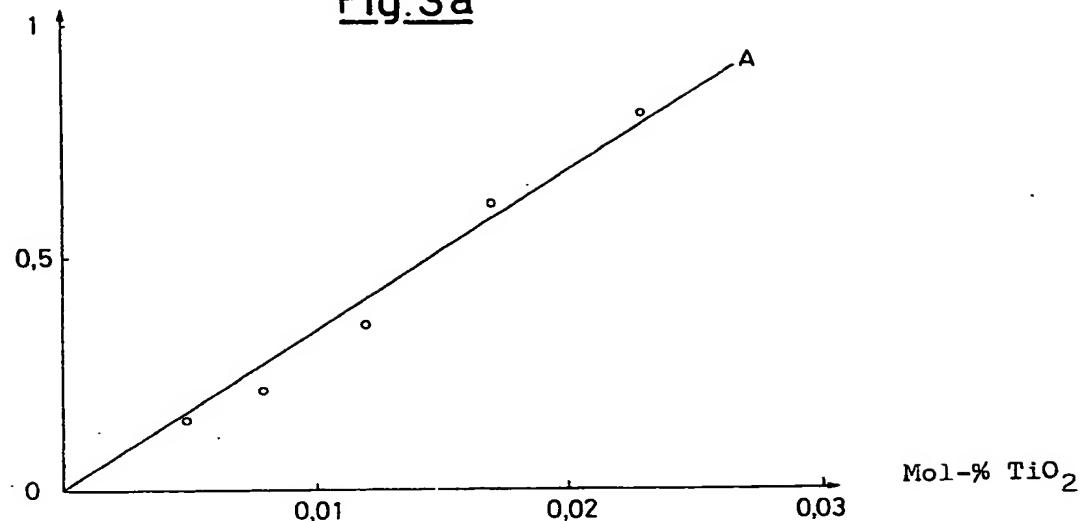
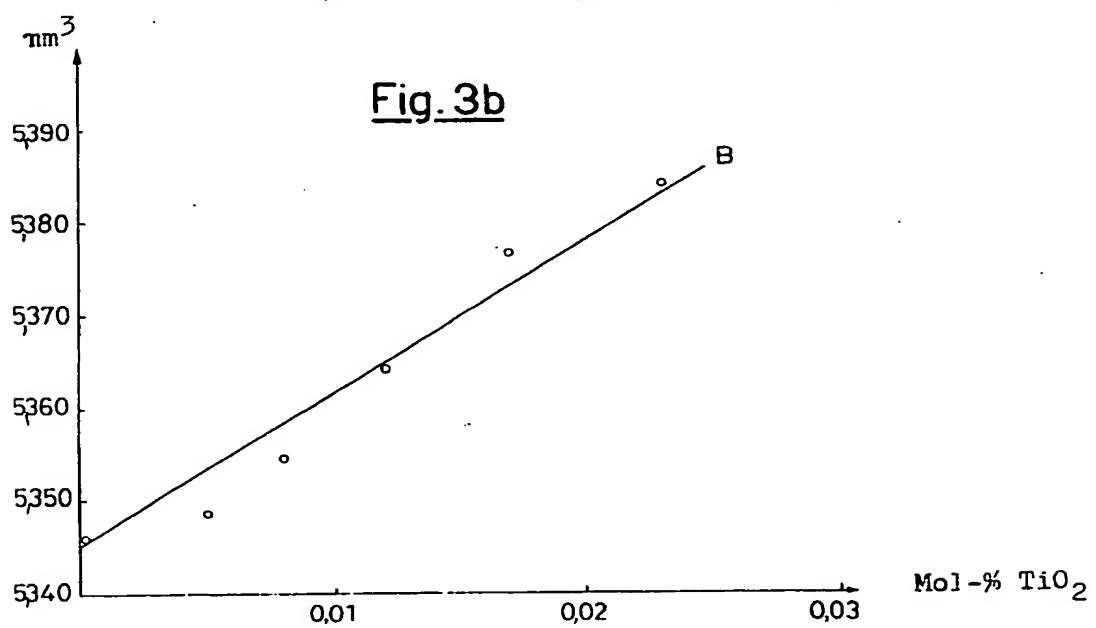


Fig. 3b



130043/0604

ORIGINAL INSPECTED